

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>C04B 38/02, B22F 3/11</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/44292</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. November 1997 (27.11.97)</b>
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP97/02412 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 12. Mai 1997 (12.05.97)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 196 19 986.7      17. Mai 1996 (17.05.96)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> STERZEL, Hans-Josef [DE/DE]; Wasgauring 3, D-67125 Dannstadt-Schauernheim (DE).  <b>(74) Anwalt:</b> ISENBRUCK, Günter, Bardhle & Partner, Theodor- Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> CN, JP, KR, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
<b>(54) Title:</b> METHOD OF STABILIZING SINTERED FOAM AND OF PRODUCING OPEN-CELL SINTERED FOAM PARTS		
<b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUR STABILISIERUNG VON SINTERSCHAUM UND ZUR HERSTELLUNG VON OFFENZEL- LIGEN SINTERSCHAUMTEILEN		
<b>(57) Abstract</b> <p>The invention concerns a method of stabilizing a foamed starting suspension material which contains the following constituents: a) inorganic sintering material; b) a propellant source; c) an agent which forms a ring structure when the pH of the starting suspension material is varied; d) a pH-control material; e) liquid; and f) optionally one or a plurality of the following: a dispersant; a binding agent; a viscosity-modifying agent. The pH of the starting suspension material is varied in order to start or accelerate the formation of the ring structure from the agent forming said structure.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Stabilisieren eines verschäumten Ausgangsschlickermaterials, wobei ein Ausgangsschlickermaterial verschäumt wird, das folgende Bestandteile enthält: a) anorganisches Sintermaterial, b) Treibgasquelle, c) Gerüstbildner, der bei einer Veränderung des pH-Wertes des Ausgangsschlickermaterials ein Gerüst bildet, d) pH-Steuerungsmaterial, e) Flüssigkeit, f) ggf. eines oder mehrere der folgenden Materialien: Dispergator, Binder, Viskositätsmodifizierer, und der pH-Wert des Ausgangsschlickermaterials zum Ingangsetzen bzw. Beschleunigen der Ausbildung des Gerüsts aus dem Gerüstbildner verändert wird.</p>		

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabon	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LJ	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

5

---

**Verfahren zur Stabilisierung von Sinterschaum  
und zur Herstellung von offenzelligen Sinterschaumteilen**

---

10

Die Erfindung bezieht sich auf die Stabilisierung von verschäumten Ausgangsschlickermaterialien. Weiterhin bezieht sich die Erfindung auf Verfahren zum Herstellen von anorganischen Sinterschaumteilen.

15

Offenzellige anorganische Schäume sind bekannt. Sie werden nach vielfältigen Verfahren mit bisher unüberwindlichen Nachteilen und deshalb derart hohen Kosten hergestellt, daß sie nur in Sonderfällen genutzt werden. Das weitaus am meisten beanspruchte Verfahren besteht darin, daß offenzellige Polymerschäume mit einem Schlickermaterial infiltriert werden, das anorganische Partikel enthält. Der infiltrierte Polymerschäum, meist ein Polyurethanschaum, wird vorsichtig getrocknet und durch langsames kontrolliertes Erhitzen die organischen Bestandteile entfernt und das aus anorganischem Pulver bestehende Negativ gesintert. Darin liegt bereits der Grund für die aufwendige, kostspielige Herstellung. Sowohl die Trocknung des mit Schlickermaterial ausgefüllten Porengefüges sowie das Wegpyrolysieren der organischen Bestandteile ist sehr zeitaufwendig. Zusätzlich sind die Materialdicken aufgrund der langsamen Trocknung und Pyrolyse auf wenige Zentimeter begrenzt. Die Herstellung derartiger Schäume wird beispielsweise in der DE-A 39 34 496 oder EP-A 157 974 beschrieben. Die EP-A 440 322 beschreibt die aufwendige Technologie, offenzellige keramische Schäume über eine Anordnung von Walzen zum Infiltrieren und Komprimieren der infiltrierten Polymerschäume herzustellen.

20

25

30

Für anorganische Schäume sind vielfältige Anwendungen wegen ihrer Hochtemperaturbeständigkeit und Medienbeständigkeit bekannt. So beschreiben die DE-A 37 32 654, die US-A 5 336 656, 5 256 387, 5 242 882 und 5 217 939 keramische Schäume als Träger für Katalysatoren, z.B. für die Rauchgasbehandlung. Mit ihrer statistischen Anordnung der Stege ergeben keramische Schäume bei sehr vorteilhaft niedrigem Druckverlust einen wesentlich besseren Stoffaustausch als extrudierte Wabenkörper, die in Strömungsrichtung aufgrund der Extrusionstechnologie keine Stege aufweisen können. Dies gilt insbesondere dann, wenn das Porenvolumen mehr als 50%, günstiger mehr als 70%, des Gesamtvolumens des Katalysatorträgers ausmacht und die Stege Dicken von weniger als 1 mm aufweisen. Geringe Druckverluste sind besonders in der Anwendung als Träger in der Rauchgasreinigung wichtig (DE-A 35 10 170), beim Fahrzeug-Abgaskatalysator (DE-A 37 31 888) oder in der Anwendung als Diesel-Abgasfilter (EP-A 312 501). Oft werden keramische Schäume auch als Filter zur Reinigung sehr heißer Schmelzen wie Metallschmelzen (US-A 4 697 632) oder zur Filtration heißer Gase eingesetzt (EP-A 412 931).

Alle diese Anwendungen bedienen sich der Herstellung offenzelliger Schäume durch das Infiltrieren offenzelliger Polymerschäume. So vielfältig wie die Anwendungen sind auch die beanspruchten anorganischen Materialien. Für Schäume mit niedriger thermischer Ausdehnung werden als Materialien Lithiumaluminiumsilikat oder Cordierit beansprucht. Derartige Schäume weisen eine besonders hohe Beständigkeit gegen krasse Temperaturwechsel auf, wie sie ein Kfz-Abgaskatalysator besitzen muß (JP-A 6 1295 283). Für Schmelzefilter von Metallen dagegen ist das inerte Verhalten gegenüber den Metallschmelzen wichtig. Hier werden  $\alpha$ -Aluminiumoxid, Siliciumcarbid sowie  $\text{SiO}_2$  oder insbesondere Mischungen davon eingesetzt (EP-A 412 673). Besonders für die Filtration von Eisenschmelzen oder Schmelzen eisenhaltiger Legierungen sind Schäume aus Siliciumcarbid geeignet (WO 88/07403). Auch

Siliciumnitrid wird als Filtermaterial keramischer offenzelliger Schäume beschrieben (DE-A 38 35 807). Die EP-A 445 067 beschreibt als Filter für geschmolzene Metalle mit  $Y_2O_3$  stabilisiertes Zirkonoxid bzw.  $ZrO_2/Al_2O_3$ -Mischkeramiken.

5

Neben der Infiltration von Polymerschäumen mit anorganischen Schlicker-materialien, gefolgt von Trocknen, Ausbrennen und Sintern, sind auch noch andere Methoden bekannt geworden, anorganische Schäume herzustellen:

- 10 Die WO 95/11752 beschreibt ein Verfahren, nach dem Metalle chemisch auf einem offenzelligen Polymerschäum abgeschieden werden und nach Trocknen und Pyrolysieren ein offenzelliger Metallschaum erhalten wird, der durch Oxidation in einen keramischen Schaum überführt werden kann. Auch hierbei sind Trocknen und Pyrolysieren sehr aufwendig. Trocknung und
- 15 Pyrolyse werden vermieden nach dem in der EP-A 261 070 beanspruchten Verfahren, das zur Herstellung keramischer Schäume von einem Metallschaum, vorzugsweise einem Aluminiumschaum, ausgeht und bei dem dieser dann zum Metalloxid oxidiert wird. Ein Nachteil dieser Verfahren ist, daß auf irgendeine Weise vorher ein Metallschaum herzustellen ist. Ein Ver-
- 20 fahren zur Herstellung von Metallschäumen (Fraunhofer-Institut für Angewandte Materialforschung, Bremen) geht von Aluminiumpulver aus, dem Titanhydrid-Pulver zugemischt wird. Die Pulvermischung wird in einer Form bis knapp über den Al-Schmelzpunkt erhitzt, wobei sich das Titanhydrid zersetzt und der entstehende Wasserstoff das geschmolzene Aluminium
- 25 aufschäumt. In diesem nicht verallgemeinerbaren Fall passen die Schmelztemperatur des Aluminiums und der Zersetzungstemperaturbereich des Titanhydrids zusammen.

- Auch bei anderen bekannten Verfahren wird Wasserstoff als Treibmittel zur
- 30 Herstellung anorganischer Schäume eingesetzt: So ist es bekannt, stark

alkalische Alkalimetallsilikate oder Alkalimetallaluminate mit einem Pulver eines unedlen Metalls, vorzugsweise Aluminium, zu mischen, wobei sich das Metall löst und Wasserstoff als Treibgas entwickelt wird. Nach dem Trocknen der Schäume müssen diese mit Ammoniumverbindungen behandelt werden, um nachteilig wirkende Alkalimetallionen zu entfernen. Nach dem Sintern können derartige Schäume weniger als 0,5% Alkalimetallionen enthalten (EP-A 344 284, DE-A 38 16 893).

Ein "trockenes" Verfahren, keramische Schäume herzustellen, besteht darin, keramische Pulver mit vulkanischen Eruptionsprodukten zu vermischen, welche beim Erhitzen auf 900 - 1400 °C die entstehende Schmelze unter Gasentwicklung aufblähen (JP-A 6 0221 371). So hergestellte Schäume dienen vor allem als wärmeisolierendes (geschlossenenzelliges) Baumaterial.

Die JP-A 2 290 211 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung keramischer Metallschmelzefilter, in dem Harzpartikel verschiedener Größe, vorzugsweise aus geschäumtem Polystyrol, miteinander verbunden werden und die Zwischenräume mit einem keramischen Schlickermaterial infiltriert werden. Die organischen Bestandteile werden nach dem Trocknen bei 500 bis 600°C herauspyrolysiert, danach wird der Schaum bei 1200 bis 1800°C an Luft gesintert.

Offene Kanäle in keramischen Schäumen können auch erzeugt werden, indem man kurze organische Fasern wie Baumwolle, Polyamidfasern, Acrylfasern oder auch anorganische Fasern wie Graphitfasern auf eine klebende Unterlage aufbringt, weitere Fasern mit einem organischen Bindemittel aufbringt, das Fasergelege mit anorganischem Schlickermaterial infiltriert, trocknet, pyrolysiert und sintert (EP-A 341 203). So sollen Schäume mit weniger als 35% Porenvolumen erzeugt werden. Anwendungen sind Filter für geschmolzene Metalle.

Schließlich ist es auch bekannt, keramische Schäume zu erzeugen, indem man wäßrige keramische Schlickermaterialien mit wäßrigen Polymerdispersionen versetzt, die Mischung wie Sahne zu einem Schaum schlägt, bis er das 1,5- bis 10-fache des Anfangsvolumens einnimmt, den Schaum in eine Form einlaufen läßt, trocknet, die organischen Hilfsstoffe herauspyrolysiert und dann sintert (EP-A 330 963). Dabei beträgt der Gewichtsanteil an organischem Material 65 bis 95%, der Gewichtsanteil an Dispersion (Trockenmasse) 5 bis 50%, der durch Pyrolyse entfernt werden muß. Nachteilig für die Anwendungen solcher offenzelliger anorganischer Schäume ist, daß auch größere Luftblasen eingeschlagen werden und daß ein großer Teil der Schaumzellen geschlossen ist. Beim Schlagen wird Luft eingeschlossen, die gebildeten Zellen werden durch die Polymerdispersion stabilisiert und beim Trocknen nur teilweise gesprengt.

Bei Versuchen, die Reaktivkomponenten von Polyurethanschäumen hoch mit anorganischen Pulvern zu füllen und durch deren Reaktion miteinander einen hochgefüllten offenzelligen Polyurethanschaum direkt zu erzeugen, aus dem sich aufgrund der Offenzelligkeit die organischen Bestandteile herauspyrolysieren ließen, ergeben sich Probleme. Die Molmasse der Komponenten zu Beginn des Aufschäumens ist nämlich so gering, daß die aufschäumende Mischung nicht elastisch genug ist, wodurch die Schaumbläschen zu früh aufplatzen und das Treibgas,  $\text{CO}_2$ , weitgehend ungenutzt entweicht. Es bilden sich aufgrund der mangelnden Elastizität auch rasch Risse in der Masse aus, aus denen das Treibgas ebenfalls ungenutzt verströmt.

Wenn man bei der Herstellung offenzelliger anorganischer Sinterschäume aus wäßrigen Schlickern die Fließeigenschaften des Materials während des Aufschäumens so ändert, daß die offene Porenstruktur stabilisiert wird, können gute Produkte erzeugt werden. Dabei arbeitet man mit einem hohen Volumenanteil an anorganischem Pulver. Durch das Sintern werden dichte,

hochfeste Stege erhalten, erkenntlich aus dem Sinterschrumpf, der dem Volumenanteil von Wasser und Hilfsstoffen entspricht. Im wesentlichen durch Entziehen von geringen Anteilen Wasser kann die Festigkeit der aufschäumenden Masse derartig gesteigert werden, daß die Zellwände stabilisiert werden und nicht mehr zusammenfallen, obwohl bei Zellöffnung die stabilisierende Druckdifferenz entfällt. Selbst dieses Verfahren kann indessen noch verbessert werden, speziell hinsichtlich der Reproduzierbarkeit und Definiert-  
heit des Verschäumergebnisse.

10 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren und Schäume bereitzustellen, welche eine hervorragende Kontrolle der Schaumstruktur zulassen. Besonders soll ein Schäumen bei Raumtemperatur ohne organische Treibmittel ermöglicht und das Schäumen reproduzierbar gestaltet werden.

15 Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zum Stabilisieren eines verschäumten Ausgangsschlickermaterials, bei dem

1. ein Ausgangsschlickermaterial verschäumt wird, das folgende Bestandteile enthält:

20

- a. anorganisches Sintermaterial,
- b. Treibgasquelle,
- c. Gerüstbildner, der bei einer Veränderung des pH-Wertes des Ausgangsschlickermaterials ein Gerüst bildet,
- 25 d. pH-Steuerungsmaterial,
- e. Flüssigkeit,
- f. ggf. eines oder mehrere der folgenden Materialien:

30

- Dispergator
- Binder



- Viskositätsmodifizierer

und

- 5 2. der pH-Wert des Ausgangsschlickermaterials zum Ingangsetzen bzw. Beschleunigen der Ausbildung des Gerüsts aus dem Gerüstbildner verändert wird.

Erfindungsgemäß wird ferner ein Verfahren zur Herstellung von anorgani-  
10 schen Sinterschaumteilen beansprucht, das dadurch gekennzeichnet ist,

1. daß in einer Verschäumstufe ein Ausgangsschlickermaterial verschäumt wird, das eine Zusammensetzung hat, wie sie vorstehend definiert ist,
- 15 2. daß in einer pH-Änderungsstufe der pH-Wert des Ausgangsschlickermaterials so verändert wird, daß der Gerüstbildner ein den geschäumten Ausgangsschlicker stabilisierendes Gerüst bildet und ein stabilisierter Schaumkörper erhalten wird,
3. daß gegebenenfalls der stabilisierte Schaumkörper in einer Entformungs-  
20 stufe entformt und getrocknet wird,
4. daß in einer Gerüstentfernungsstufe das stabilisierende Gerüst aus dem stabilisierten Schaumkörper unter Ausbildung eines Grünschaumkörpers entfernt wird und
5. daß der Grünschaumkörper in einer Sinterstufe unter Ausbildung des  
25 anorganischen Sinterschaumteiles gesintert wird.

Insbesondere und bevorzugt kann man durch erfindungsgemäße Zugabe von Additiven das Schäumen so steuern, daß die schäumende Masse zunächst mit pH-Werten von 8 - 10 alkalisch reagiert, der pH-Wert gegen Ende des  
30 Schäumvorgangs während der Zellöffnung aber auf niedrige Werte von 3 -

6 in den sauren Bereich umschlägt und dieser pH-Umschlag dazu genutzt wird, ein in der Mischung vorhandenes wasserlösliches Harnstoff-Formaldehydharz innerhalb von 1 - 5 min zu härten und damit den Schaum zu stabilisieren.

5

Diese Erfindung wird im folgenden detailliert und anhand bevorzugter Ausführungsformen beschrieben:

Gegenstand der Erfindung ist also ein Verfahren zum Stabilisieren eines  
10 verschäumten Ausgangsschlickermaterials. Es wird dabei

1. ein Ausgangsschlickermaterial verschäumt, das folgende Bestandteile enthält:

15

- a. anorganisches Sintermaterial,
- b. Treibgasquelle,
- c. Gerüstbildner, der bei einer Veränderung des pH-Wertes des Ausgangsschlickermaterials ein Gerüst bildet,
- d. pH-Steuerungsmaterial,
- 20 e. Flüssigkeit,
- f. gegebenenfalls eines oder mehrere der folgenden Materialien:

- Dispergator
- Binder
- 25 - Viskositätsmodifizierer;

2. der pH-Wert des Ausgangsschlickermaterials zum Ingangsetzen bzw. Beschleunigen der Ausbildung des Gerüsts aus dem Gerüstbildner verändert.

30

Vorzugsweise ist dabei der Verfahrensablauf so, daß das Ingangsetzen bzw. Beschleunigen der Ausbildung des Gerüsts aus dem Gerüstbildner im wesentlichen nach der Verschäumung geschieht.

- 5 Bevorzugt werden erfindungsgemäß Treibgasquelle, pH-Steuerungsmaterial und Flüssigkeit mengenmäßig so aufeinander abgestimmt eingesetzt, daß die Flüssigkeit und das pH-Steuerungsmaterial eine Säure bilden, die zunächst mit der Treibgasquelle das Treibgas zur Schaumbildung freisetzt, und daß die weiter gebildete Säure dann mit dem Gerüstbildner das den Schaum  
10 stabilisierende Gerüst bildet.

Als Flüssigkeit für die Ausgangsschlickermaterialien wird vorzugsweise Wasser eingesetzt. Insbesondere wird in einer vorgelegten Menge Wasser mit Hilfe eines Dispergiermittels das anorganische Pulver in so hohen Volumen-  
15 anteilten dispergiert, daß sich später beim Sintern dichte Zellwände oder Stege ausbilden. Je nach Sinteraktivität und Oberfläche der verwendeten Pulver liegen diese Volumenanteile vorzugsweise bei 30 bis 50 Vol.-% der Gesamtmischung.

- 20 Als anorganische Sintermaterialien werden vorzugsweise anorganische Pulver eingesetzt. Besonders bevorzugt sind Pulvermaterialien aus der Gruppe:

Metallpulver  
mineralische Pulver  
25 Keramikpulver  
Metallcarbidpulver  
Metallnitridpulver.

Das anorganische Pulver dient zum Aufbau der Stege des offenzelligen  
30 anorganischen Schaums. Dabei handelt es sich um keramische Materialien

wie Aluminiumoxid, Zirkonoxid mit Magnesiumoxid oder Yttriumoxid teilweise oder ganz stabilisiert, Siliciumcarbid, Siliciumnitrid inklusive seiner gängigen Sinterhilfsmittel wie Aluminiumoxid und Yttriumoxid, Cordierit, Mullit, Wolframcarbid, Titancarbid, Tantalcarbid, Vanadiumcarbid, Titan-  
5 nitrid, Tantalnitrid oder Metallpulver wie Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Silber, Titan, Stahlpulver oder Legierungspulver von eisen-, nickel- oder kobaltbasierten Legierungen.

Die keramischen Pulver können auch untereinander gemischt sein, die  
10 Carbide, Nitride oder Metallpulver können ebenfalls untereinander gemischt sein.

Die mittleren Korngrößen der keramischen Pulver betragen 0,1 bis 10  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 0,3 bis 2  $\mu\text{m}$ ; die Korngrößen der Metallpulver betragen  
15 1 bis 50  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 2 bis 20  $\mu\text{m}$ .

Als Treibgasquelle können insbesondere Verbindungen eingesetzt werden, die bei einer pH-Änderung ein Treibgas freisetzen. Besonders geeignet sind dabei solche Verbindungen, die im sauren Medium Kohlendioxid abspalten.  
20 Als Treibmittel werden insbesondere Ammoniumcarbonat, Ammoniumcarbamat oder bevorzugt Ammoniumhydrogencarbonat eingesetzt, die im sauren Medium Kohlendioxid als Treibgas abspalten. Sie werden in Mengen von 0,3 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das anorganische Pulver, eingesetzt.

25 Als Gerüstbildner werden erfindungsgemäß vorzugsweise eine oder mehrere Verbindungen eingesetzt, die feste Bindungen bei Änderung des pH-Wertes miteinander eingehen und die Schäume verfestigen. Besonders geeignet sind vernetzbare Harze. Besonders geeignet ist eine durch pH-Umschlag bei Raumtemperatur vernetzende Komponente, vorzugsweise niedermolekulare,  
30 wasserlösliche Harnstoff-Formaldehydharze. Diese Gerüstbildner können in

Mengen von 2 bis 10 Gew.-% (als Feststoff berechnet), bezogen auf das anorganische Pulver, eingesetzt werden. Einen guten Überblick über handelsübliche Harnstoff-Formaldehydharze und ihre Anwendungen gibt das Buch "Aminoplaste" von A. Bachmann und T. Bertz, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1970 mit einem speziellen Kapitel über Schäume ab Seite 153.

Im Sinne der Erfindung werden vorzugsweise bei Raumtemperatur schnell vernetzbare Harze eingesetzt. Derartige Harze weisen einen 2,8- bis 3-fachen Formaldehydüberschuß auf und vernetzen am besten bei pH-Werten von 3,5 bis 5. Der erfindungsgemäße Einsatz der Harze führt zu offenporigen Schäumen, die bereits 5 bis 10 min nach dem Schäumvorgang aufgrund ihrer hohen mechanischen Stabilität entformbar sind.

Das pH-Steuerungsmaterial weist erfindungsgemäß bevorzugterweise Verbindungen auf, die mit der Flüssigkeit, insbesondere mit dem Wasser, eine pH-Änderung bewirken. Als Säurebildner werden vorzugsweise organische Carbonsäureanhydride eingesetzt, die in der wäßrigen Mischung unlöslich sind und erst während des Schäumvorgangs durch Hydrolyse  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen freisetzen. Als Säurebildner werden beispielsweise Phthalsäureanhydrid, Pyromellithsäuredianhydrid oder Maleinsäureanhydrid eingesetzt, wobei die Reaktivität in der angegebenen Reihenfolge zunimmt.

Die Schäumgeschwindigkeit kann eingestellt werden, indem man Anhydridpulver verschiedener Korngrößen benutzt. Je größer das Korn, desto geringer ist die Hydrolysegeschwindigkeit. Je kleiner das Anhydridkorn ist, desto größer sind seine spezifische Oberfläche, die Hydrolysegeschwindigkeit und die Schäumgeschwindigkeit. Optimale Korngrößen liegen im Bereich von 1 bis 200  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 10 bis 100  $\mu\text{m}$ .

Bei der Erfindung kann das Verhältnis von Säurebildner zu Treibmittel in besonders vorteilhafter Weise zur Steuerung der Schaumeigenschaften eingesetzt werden. Es wird insbesondere so eingestellt, daß sich das Treibmittel immer im molaren Unterschuß bezogen auf den Säurebildner befindet, damit  
 5 nach Verbrauch des Treibmittels der pH-Wert von 8 bis 10 in das saure Milieu mit 3 bis 6 umschlagen kann. Pro Carbonsäureäquivalent muß dann beispielsweise weniger als ein Äquivalent Ammoniumhydrogencarbonat vorliegen.

10 Es ist bevorzugt, Ausgangsschlicker einzusetzen, die eines oder mehrere der folgenden Merkmale aufweisen:

- a. Das Ausgangsschlickermaterial ist ein wäßriges Schlickermaterial.
- b. Das Ausgangsschlickermaterial hat einen Volumenfüllgrad von 30 bis 60  
 15 Vol.-%, bezogen auf das stegbildende, sinterbare Pulver.
- c. Das Ausgangsschlickermaterial besteht im wesentlichen aus folgenden Materialien:

- |    |  |                                    |
|----|--|------------------------------------|
| 20 | a. anorganisches Pulver<br>inklusive Sinterhilfsmittel | 30-60 Vol.-Teile                   |
|    | b. verdampfbare Flüssigkeit,<br>insbesondere Wasser    | 30-60 Vol.-Teile                   |
|    | c. Dispergator   | 0-4, vorzugsweise 0,5-3 Vol.-Teile |
|    | d. Bindemittel   | 2-12, vorzugsweise 4-10 Vol.-Teile |
| 25 | e. Treibmittel bzw.<br>Treibmittelprecursor            | 1-8, vorzugsweise 2-6 Vol.-Teile   |

- d. Das Ausgangsschlickermaterial enthält als Viskositätsmodifizierer wasserlösliche, insbesondere unvernetzte hochmolekulare organische Polymere,  
 30 insbesondere in einer Menge von 2 bis 10 Gew.-% (bezogen auf das sinterbare Pulvermaterial als 100 Gew.-%), wobei vorzugsweise Poly-

vinylpyrrolidone, Polyvinylformamide, Polyvinylalkohole verwendet werden.

- e. Das Ausgangsschlickermaterial enthält ein Bindemittel, insbesondere in einer Menge von 1 bis 6 Gew.-% (bezogen auf das anorganische Sintermaterial als 100 Gew.-%), vorzugsweise eine Polyacrylsäureesterdispersion.

Die Erfindung besteht in einer weiteren Ausführungsform in einem Verfahren zur Herstellung von anorganischen Sinterschaumteilen. Bei diesem Verfahren wird in einer Verschäumstufe ein Ausgangsschlickermaterial, wie es hierin definiert ist, verschäumt. In einer pH-Änderungsstufe wird der pH-Wert des Ausgangsschlickermaterials so verändert, daß der Gerüstbildner ein den geschäumten Ausgangsschlicker stabilisierendes Gerüst bildet und ein stabilisierter Schaumkörper erhalten wird. Der stabilisierte Schaumkörper wird gegebenenfalls in einer Entformungsstufe entformt und getrocknet. In einer Gerüstentfernungsstufe wird das stabilisierende Gerüst aus dem stabilisierten Schaumkörper unter Ausbildung eines Grünschaumkörpers entfernt. Entformungsstufe und Gerüstentfernungsstufe werden vorzugsweise in einer Apparatur direkt nacheinander durchgeführt. Schließlich wird der Grünschaumkörper in einer Sinterstufe unter Ausbildung des anorganischen Sinterschaumteiles gesintert.

Bei dem Verfahren zur Herstellung von Sinterschaumkörpern wird das Ausgangsschlickermaterial vorzugsweise zunächst geformt. Dies kann insbesondere dadurch geschehen, daß das Ausgangsschlickermaterial in eine Form eingebracht wird. Dabei ist es bevorzugt, das Material einzuspritzen. Das Ausgangsschlickermaterial kann auch strangextrudiert und anschließend zerteilt werden. Weiterhin ist es möglich, das Material flach zu extrudieren und in Formen zu stanzen. Schließlich kann das Material auch preßgeformt werden.

Das geformte Ausgangsschlickermaterial wird verschäumt. Es ist bevorzugt, das pH-Steuerungsmaterial erst kurz vor der Formgebung beziehungsweise erst in der Form beizugeben. Gute Ergebnisse werden erzielt, wenn das pH-Steuerungsmaterial beispielsweise in das Ausgangsschlickermaterial in der Form eingerührt wird bzw. wenn das pH-Steuerungsmaterial in einen Extruder eingegeben wird, in dem die übrigen Bestandteile des Ausgangsschlickermaterials gemischt werden und der dieses dann in die Form beziehungsweise zur Zerteilung befördert.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein anorganischer Sinterkörper, wie er nach dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren erzeugt wird. Die erfindungsgemäßen Sinterkörper können als Katalysatoren oder Katalysatorträger, insbesondere als Träger, verwendet werden. Besonders zweckmäßig wird der poröse Sinterkörper noch mit katalytisch aktivem Material oder zu einem zu katalytisch aktivem Material umwandelbaren Material, insbesondere einem oder mehreren Edelmetallen, versehen. Dann handelt es sich bei solchem porösen Körper um einen (ggf. noch zu aktivierenden) Katalysator. Die Metalle beziehungsweise Edelmetalle sind dabei in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den gesamten porösen Körper, vorhanden. Besonders geeignete katalytisch aktive Materialien für solche porösen Körper sind Platin, Palladium, Kobalt, Nickel, Eisen oder Kupfer.

Als Dispergator können sterische Dispergiermittel eingesetzt werden. Sterisch wirkende Dispergatoren weisen eine Tensidstruktur auf, mit einer Haftgruppe ziehen sie auf die zu dispergierenden Pulver auf und bewirken so niedrige Viskositäten und hohe Füllgrade. Derartige Dispergatoren sind beispielsweise Tetramethylammoniumoleat oder Tetrabutylammoniumoleat. Zur Dispergierung der keramischen Pulver sind 0,5 bis 3%, bezogen auf die Pulvermasse, genügend, zur Dispergierung der größeren Metallpulver werden 0,1 bis 0,5%, bezogen auf die Pulvermasse, benötigt.



Da der Schäumvorgang durch mittelhohe Anfangsviskositäten bezüglich der Fließfähigkeit der Masse günstig beeinflusst wird, können noch wasserlösliche unvernetzte hochmolekulare organische Polymere als Viskositätsmodifizier in Mengen von 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Pulver, zugesetzt werden.

5 Die Menge an die Viskosität erhöhendem wasserlöslichen Polymer ist für jedes Pulver neu zu ermitteln. Ist die Viskosität zu niedrig, so entweicht das Treibgas ohne Schaumbildung; ist sie zu hoch, so ist die Schaumbildung ebenfalls behindert, das Treibgas entweicht ungenutzt aus Rissen und Spalten. Der Viskositätsmodifizier sollte eine möglichst hohe Elastizität, d.h.

10 Reißdehnung, aufweisen; vernetzte Polymere kommen deshalb nur bedingt in Frage: Nach dem Schäumen und Trocknen verleiht der Viskositätsmodifizier dem Schaum noch stabilisierende, bindende Eigenschaften. Er erhöht die Festigkeit des noch ungesinterten Schaumkörpers. Gut geeignete Viskositätsmodifizier sind lineare hochmolekulare Polvinylpyrrolidone und deren Copoly-

15 mere, Polyvinylformamid und dessen Copolymere oder Polyvinylalkohole.

Als gut wirksame Bindemittel kommen vor allem wäßrige Polymerdispersionen in Frage, die beim Trocknen Filme ausbilden, welche die anorganischen Teilchen binden. Sie werden in Mengen von 1 bis 6 Gew.-%, bezogen auf

20 das anorganische Pulver, eingesetzt. Besonders bevorzugt sind Dispersionen von Polyacrylestern, die besonders klebrige Filme ausbilden.

Die Herstellung der Schlicker für die erfindungsgemäßen Schäume erfolgt ohne zusätzliche aufwendige Apparaturen in konventionellen Mischern oder

25 Knetern. Das Einstellen der optimalen Viskosität erfolgt am einfachsten nach Augenschein. Es wird zur Rezeptur jeweils soviel Pulver, Dispergator, Viskositätsmodifizier oder Wasser zugegeben, bis der Schlicker unter seinem eigenen Gewicht gerade noch fließfähig ist. Je nach Pulverkorngröße beziehungsweise Pulveroberfläche ist der Volumenfüllgrad, bei dem die Fließ-

30 grenze erreicht wird, verschieden. Bei den verhältnismäßig geringen Korn-

größen keramischer Pulver von 0,3 bis 2  $\mu\text{m}$  wird die Fließgrenze bei 30 bis 50 Vol.-% erreicht; bei den größeren Metallpulvern mit 2 bis 20  $\mu\text{m}$  mittlerem Korndurchmesser wird die Fließgrenze bei 35 bis 55 Vol.-% erreicht.

5

Die Fertigung der erfindungsgemäßen offenzelligen anorganischen Schäume kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich erfolgen. Bei diskontinuierlicher Fertigung erfolgt das Schäumen nach der Ansatzbereitung, falls erwünscht in einer Form. Um Granulate herzustellen, wird der Schlicker-  
10 ansatz gegebenenfalls bereits vor dem Schäumvorgang zu Teilen zerteilt und danach die Teile zu unregelmäßig geformten oder kugelförmigen Granulaten aufgeschäumt. Das geschäumte Teil wird bei 100 bis 130°C im Luftstrom getrocknet, dann wird mit einer Geschwindigkeit von 3 bis 5°C/min bis auf 350 bis 600°C aufgeheizt, zur restlosen Entfernung der organischen Bestand-  
15 teile die Masse 1 h bei 350 bis 600°C belassen und sodann zum eigentlichen Sinterprozeß weiter aufgeheizt, Fe, Co, Ni z.B. auf 1.100 bis 1.200°C unter Wasserstoff, Cu auf 900 bis 950°C, ebenfalls unter Wasserstoff, Zirkonoxid unter Luft auf 1.450°C, Aluminiumoxid unter Luft auf 1.650°C oder Siliciumcarbid unter Argon auf 2.250°C.

20

Zur kontinuierlichen Fertigung wird der Schlicker diskontinuierlich bereitet, dann aber mittels einer kontinuierlich arbeitenden Schneckenpresse bei Raumtemperatur zu Strängen verarbeitet. Diese werden nach dem Austritt aus den Düsen auf einer sich auf einem Transportband mitbewegenden  
25 Unterlage aufgeschäumt, in einer sich anschließenden Trockenstrecke nachgetrocknet. Die als Säurebildner dienenden Carbonsäureanhydride, wie Phthalsäureanhydrid, werden bevorzugt erst beim Einzug der Masse in die Schneckenpresse zudosiert. Gegebenenfalls enthält die Schneckenpresse noch ein Mischteil zur besseren Verteilung des Säurebildners.

30

Die Erfindung betrifft weiterhin anorganische Sinterschaumteile. Diese zeichnen sich aus durch ein zugängliches, offenes Porenvolumen von 40 bis 90% und Porenweiten im Bereich von 0,05 bis 3, vorzugsweise 0,1 bis 2 mm. Die bevorzugten anorganischen Sintermaterialien sind dabei die hierin definierten.

Die folgenden Beispiele zeigen bevorzugte Merkmale und optimale Rezepturen im Sinne der Erfindung.

#### BEISPIELE

In einem Rührgefäß wird vollentsalztes Wasser vorgelegt. Darin werden unter Rühren der Dispergator, Ammoniumhydrogencarbonat als Treibmittel, der Viskositätsmodifizier, Harnstoff-Formaldehydharz und bindende Dispersion bei Raumtemperatur eingemischt.

Als Dispergator wird eine 25%ige wäßrige Zubereitung von Tetramethylammoniumoleat eingesetzt, als Viskositätsmodifizier ein Pulver eines hochmolekularen Polyvinylpyrrolidons (Luviskol® K90, BASF AG), als Binder eine Acrylesterdispersion mit 50% Feststoffgehalt (Acronal® S 360D der BASF AG), als Harnstoff-Formaldehydharz eine 50%ige wäßrige Lösung eines niedermolekularen Harzes mit dreifachem Formaldehydüberschuß; die Carbon säureanhydride wurden auf Korngrößen von 10 bis 20 µm gemahlen.

In der folgenden Tabelle sind die Einsatzstoffmengen auf die Reinstoffe bezogen, die Spalte Wasser zeigt die gesamte Wassermenge.

Nach Vermischen und Auflösen der wasserlöslichen Komponenten bei Raumtemperatur wird das anorganische Pulver, in den Beispielen Aluminium-

oxidpulver mit einer mittleren Korngröße um 1  $\mu\text{m}$ , portionsweise eingerührt. Nach vollständiger Dispergierung ist der Ansatz fertig zum Schäumen. Zum Schäumen werden die angegebenen Carbonsäureanhydridmengen innerhalb von ca. 1 min eingemischt. Dies kann bereits in einer Form geschehen. Danach wird die Form kurz gerüttelt, um die Masse zu verteilen und große Luftblasen zu entfernen. Sodann beginnt die Masse unter Schäumen und unter Volumenerweiterung auf das 2- bis 5-fache aufzusteigen. Nach dem Aufschäumen, wobei bereits direkt offene Poren erhalten werden, wird noch 5 bis 10 min gewartet, dann sind die geschäumten Formteile durch Aufklappen der Form entnehmbar.

Nach den in den Beispielen 1 bis 4 gezeigten Rezepturen wurden Zylinder mit 100 und 55 mm Durchmesser und Höhen um 80 bis 90 mm geschäumt. Diese Zylinder wurden 10 h bei 130°C in einem Umlufttrockenschrank getrocknet, sodann in einen Sinterofen überführt und mit einer Heizrate von 5°C/min von Raumtemperatur auf 300°C erhitzt, 1 h bei 300°C belassen, dann mit 5°C/min auf 600°C aufgeheizt, 1 h bei 600°C belassen, dann mit 5°C/min auf 1.650°C geheizt, 3 h bei 1.650°C belassen und dann den Ofen unkontrolliert abkühlen gelassen.

Es wurden stabile, offenporöse zylindrische Schaumkörper erhalten, die in der Reihenfolge von Beispiel 1 bis 4 in Durchmesser und Höhe gleichermaßen um 24, 23, 18 und 21% geschrumpft waren. Die mittleren Porengrößen betrugen in allen Beispielen um 0,5 bis 2 mm, der Porenanteil betrug 78, 70, 77 und 83 Vol.-%.

## Ansätze der Beispiele 1 bis 4

	Komponente als Reinstoff in Gramm	Beispiel Nr.			
		1	2	3	4
5	<b>Dispergator</b> (Tetramethylammoniumoleat)	1,5	1,5	2	6
10	<b>Treibmittel</b> (Ammoniumhydrogencarbonat)	4,5	4,5	2	6
	<b>Binder</b> (Acrylesterdispersion)	15	-	-	10
15	<b>Wasser</b>	55	56	45	40
	<b>Viskositätsmodifizier</b> (Polyvinylpyrrolidon)	6	11	8	3
20	<b>Harnstoff-Formaldehydharz</b>	18	14	16	12
	<b>Carbonsäureanhydrid</b>				
	Maleinsäureanhydrid	10	10	-	-
25	Phthalsäureanhydrid	-	-	8	-
	Pyromellithsäureanhydrid	-	-	-	8
30	<b>Aluminiumoxid</b>	210	200	210	210

35 Die in den Beispielen erzeugten Schaumkörper sind offenporige, hoch gasdurchlässige Schaumkörper von großer Härte. Sie sind beispielsweise geeignet als Katalysatorträger.

**Patentansprüche**

5

1. Verfahren zum Stabilisieren eines verschäumten Ausgangsschlickermaterials, dadurch gekennzeichnet,

10

1. daß ein Ausgangsschlickermaterial verschäumt wird, das folgende Bestandteile enthält:

15

- a. anorganisches Sintermaterial,
- b. Treibgasquelle,
- c. Gerüstbildner, der bei einer Veränderung des pH-Wertes des Ausgangsschlickermaterials ein Gerüst bildet,
- d. pH-Steuerungsmaterial,
- e. Flüssigkeit,
- f. gegebenenfalls eines oder mehrere der folgenden Materialien:
  - Dispergator
  - Binder
  - Viskositätsmodifizierer

20

und

25

2. daß der pH-Wert des Ausgangsschlickermaterials zum Ingangsetzen bzw. Beschleunigen der Ausbildung des Gerüsts aus dem Gerüstbildner verändert wird.

2. Verfahren zur Herstellung von anorganischen Sinterschaumteilen, dadurch gekennzeichnet,

- 5 1. daß in einer Verschäumstufe ein Ausgangsschlickermaterial verschäumt wird, das eine Zusammensetzung hat, wie sie in einem vorausgehenden oder nachfolgenden Anspruch definiert ist,
2. daß in einer pH-Änderungsstufe der pH-Wert des Ausgangsschlickermaterials so verändert wird, daß der Gerüstbildner ein den geschäumten Ausgangsschlicker stabilisierendes Gerüst bildet und  
10 ein stabilisierter Schaumkörper erhalten wird,
3. daß ggf. der stabilisierte Schaumkörper in einer Entformungsstufe entformt und getrocknet wird,
4. daß in einer Gerüstentfernungsstufe das stabilisierende Gerüst aus dem stabilisierten Schaumkörper unter Ausbildung eines Grün-  
15 schaumkörpers entfernt wird und
5. daß der Grünschaumkörper in einer Sinterstufe unter Ausbildung des anorganischen Sinterschaumteiles gesintert wird.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,

- 20 a. daß als anorganisches Sintermaterial eines oder mehrere der folgenden Pulvermaterialien verwendet wird:

Metallpulver

25 mineralische Pulver

Keramikpulver

Metallcarbidpulver

Metallnitridpulver

30 und/oder

- b. daß als Treibgasquelle eine oder mehrere aus der Gruppe von Verbindungen, die bei einer pH-Änderung ein Treibgas freisetzen, insbesondere solche, die im sauren Medium Kohlendioxid abspalten, bevorzugt Ammoniumcarbonat, Ammoniumcarbamat und insbesondere Ammoniumhydrogencarbonat, eingesetzt wird,

und/oder

- c. daß als Gerüstbildner solche Verbindungen eingesetzt werden, die bei pH-Änderung feste Verbindungen miteinander bilden, die eine mechanische Verfestigung des Schaumes bewirken, insbesondere vernetzbare Harze, ganz besonders niedermolekulare Harnstoff-Formaldehydharze

und/oder

- d. daß als pH-Steuerungsmaterial eine oder mehrere der Verbindungen, die mit der Flüssigkeit eine pH-Änderung bewirken, vorzugsweise solche, die mit der Flüssigkeit zu einem pH-Wechsel in Wertebereiche von 3 bis 6 führen, besonders bevorzugt Säureanhydride, insbesondere Carbonsäureanhydride, eingesetzt werden.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Treibgasquelle, pH-Steuerungsmaterial und Flüssigkeit mengenmäßig so aufeinander abgestimmt eingesetzt werden, daß die Flüssigkeit und das pH-Steuerungsmaterial eine Säure bilden, die zunächst mit der Treibgasquelle das Treibgas zur Schaumbildung freisetzt und daß die weiter gebildete Säure dann mit dem Gerüstbildner das den Schaum stabilisierende Gerüst bildet.



5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Ausgangsschlickermaterial ein solches eingesetzt wird, das durch eines oder mehrere der folgenden Merkmale gekennzeichnet ist:

- 5
- a. Das Ausgangsschlickermaterial ist ein wäßriges Schlickermaterial.
  - b. Das Ausgangsschlickermaterial hat einen Volumenfüllgrad von 30 - 60 Vol.-%.
  - c. Das Ausgangsschlickermaterial besteht im wesentlichen aus folgenden Materialien:

- 10
- a. anorganisches Pulver  
inklusive Sinterhilfsmittel 30-60 Vol.-Teile
  - b. verdampfbare Flüssigkeit,  
insbesondere Wasser 30-60 Vol.-Teile
  - c. Dispergator 0-4, vorzugsweise 0,5-3 Vol.-Teile
  - d. Bindemittel 2-12, vorzugsweise 4-10 Vol.-Teile
  - e. Treibmittel bzw.  
Treibmittelprecursor 1-8, vorzugsweise 2-6 Vol.-Teile

- 15
- 20
- d. Das Ausgangsschlickermaterial enthält als Viskositätsmodifizierer wasserlösliche, insbesondere unvernetzte hochmolekulare organische Polymere, insbesondere in einer Menge von 2 - 10 Gew.-% (bezogen auf das sinterbare Pulvermaterial als 100 Gew.-%), wobei vorzugsweise Polymere aus Vinylpyrrolidonen, Vinylformamiden, Vinylalkoholen verwendet werden.
  - e. Das Ausgangsschlickermaterial enthält ein Bindemittel, insbesondere in einer Menge von 1 - 6 Gew.-% (bezogen auf das anorganische Sintermaterial als 100 Gew.-%), vorzugsweise eine Polyacrylsäure-esterdispersion.
- 25
- 30

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Ausgangsschlickermaterial zunächst geformt wird, insbesondere durch Einbringen in eine Form, vorzugsweise durch Spritzgießen, oder strangextrudiert und zerteilt, oder flach extrudiert und gestanzt, oder preßgeformt wird, und das geformte Ausgangsschlickermaterial verschäumt wird.  
5
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das pH-Steuerungsmaterial dem Ausgangsschlickermaterial erst kurz vor der Formgebung bzw. in der Form beigegeben wird.  
10
8. Anorganische Sinterschaumteile, gekennzeichnet durch ein zugängliches, offenes Porenvolumen von 40 - 90% und Porenweiten im Bereich von 0,05 - 3, vorzugsweise 0,1 - 2 mm.  
15
9. Sinterschaumteil nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß dieser im wesentlichen aus anorganischem Sintermaterial wie in einem der vorherigen Ansprüche definiert, und ggf. auf diesem befindlichem katalytisch wirkenden Material besteht.  
20
10. Sinterschaumteil, insbesondere nach Anspruch 8 oder 9, erhältlich durch ein Herstellungsverfahren nach einem der auf ein solches Verfahren gerichteten Ansprüche.  
25

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern: J Application No  
PCT/EP 97/02412

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C04B38/02 B22F3/11

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C04B B22F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 583 301 C (NIELSEN AAGE) 1 September 1933 see claims 1,6 see page 2, line 1 - line 17 ---	1-3,5,7, 10
X	DE 846 525 C (DEGUSSA) 14 August 1952 see example 1 ---	8,9
X	EP 0 260 826 A (ICI PLC) 23 March 1988 see claims 1,4,7 see examples 1,6 see page 13, line 21 - line 23 ---	8,9
A	DE 38 16 893 A (DURIRON CO) 15 June 1989 cited in the application see claim 1 see page 6, line 50 - line 66 --- -/--	1-3,5-7, 10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 August 1997

Date of mailing of the international search report

29.08.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Rosenberger, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internu J Application No

PCT/EP 97/02412

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 2 213 814 A (DIDIER WERKE AG) 23 August 1989 see claim 1 see page 4, line 26 - line 33 see example 1	1-3,5-7, 10
A	--- BUCHMANN ALBERT, BERTZ TASSILO: "Aminoplaste" 1970 , VEB DEUTSCHER VERLAG FÜR GRUNDSTOFFINDUSTRIE , LEIPZIG XP002038754 cited in the application see page 153 - page 165 -----	1-4

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern: J Application No

PCT/EP 97/02412

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 583301 C		NONE	
DE 846525 C		NONE	
EP 0260826 A	23-03-88	CA 1304068 A DK 171038 B JP 63077548 A US 4810685 A US 4863712 A	23-06-92 29-04-96 07-04-88 07-03-89 05-09-89
DE 3816893 A	15-06-89	US 4871495 A CA 1336582 A DE 3853002 D DE 3853002 T EP 0344284 A GB 2212799 A,B GB 2248833 A,B JP 2502374 T KR 9606252 B WO 8905285 A US 4976760 A	03-10-89 08-08-95 23-03-95 05-10-95 06-12-89 02-08-89 22-04-92 02-08-90 11-05-96 15-06-89 11-12-90
GB 2213814 A	23-08-89	DE 3801130 A FR 2625994 A	27-07-89 21-07-89

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/02412

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C04B38/02 B22F3/11

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 C04B B22F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 583 301 C (NIELSEN AAGE) 1. September 1933 siehe Ansprüche 1,6 siehe Seite 2, Zeile 1 - Zeile 17 ---	1-3,5,7, 10
X	DE 846 525 C (DEGUSSA) 14. August 1952 siehe Beispiel 1 ---	8,9
X	EP 0 260 826 A (ICI PLC) 23. März 1988 siehe Ansprüche 1,4,7 siehe Beispiele 1,6 siehe Seite 13, Zeile 21 - Zeile 23 ---	8,9
A	DE 38 16 893 A (DURIRON CO) 15. Juni 1989 in der Anmeldung erwähnt siehe Anspruch 1 siehe Seite 6, Zeile 50 - Zeile 66 --- -/-	1-3,5-7, 10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. August 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

29.08.97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchebehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rosenberger, J

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internes Aktenzeichen

PCT/EP 97/02412

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 2 213 814 A (DIDIER WERKE AG) 23. August 1989 siehe Anspruch 1 siehe Seite 4, Zeile 26 - Zeile 33 siehe Beispiel 1 ---	1-3,5-7, 10
A	BUCHMANN ALBERT, BERTZ TASSILO: "Aminoplaste" 1970, VEB DEUTSCHER VERLAG FÜR GRUNDSTOFFINDUSTRIE, LEIPZIG XP002038754 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 153 - Seite 165 -----	1-4

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/02412

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 583301 C		KEINE	
DE 846525 C		KEINE	
EP 0260826 A	23-03-88	CA 1304068 A	23-06-92
		DK 171038 B	29-04-96
		JP 63077548 A	07-04-88
		US 4810685 A	07-03-89
		US 4863712 A	05-09-89
DE 3816893 A	15-06-89	US 4871495 A	03-10-89
		CA 1336582 A	08-08-95
		DE 3853002 D	23-03-95
		DE 3853002 T	05-10-95
		EP 0344284 A	06-12-89
		GB 2212799 A,B	02-08-89
		GB 2248833 A,B	22-04-92
		JP 2502374 T	02-08-90
		KR 9606252 B	11-05-96
		WO 8905285 A	15-06-89
		US 4976760 A	11-12-90
GB 2213814 A	23-08-89	DE 3801130 A	27-07-89
		FR 2625994 A	21-07-89



---

**Method for stabilising sintered foam  
and for producing open-cell sintered foam parts**

---

5

(German pages 1-2)

The invention relates to the stabilisation of foamed  
starting slip materials. In addition the invention relates  
10 to methods of producing inorganic sintered foam parts.

Open-cell inorganic foams are known. They are produced by a  
wide range of methods exhibiting disadvantages which have  
been hitherto impossible to overcome and have therefore  
15 been so expensive that they have only been used in special  
cases. The method used by far the most frequently consists  
in infiltrating open-cell polymer foams with a slip  
material which contains inorganic particles. The  
infiltrated polymer foam, generally a polyurethane foam, is  
20 carefully dried and the organic components are removed by  
slow controlled heating and the negative consisting of  
inorganic powder is sintered. This explains why production  
is complex and expensive. Both drying of the pore structure  
filled with slip material and elimination of the organic  
25 components by pyrolysis are very time-consuming. In  
addition the material thicknesses are limited to a few  
centimetres as a result of the slow drying and pyrolysis  
processes. Production of foams of this type is described  
for example in DE-A 39 34 496 or EP-A 157 974. EP-A 440 322  
30 describes the complex technology required to produce open-  
cell ceramic foams using an arrangement of rollers for  
infiltrating and compressing the infiltrated polymer foams.

Inorganic foams are known to have a wide variety of  
35 applications owing to their resistance to high temperatures  
and to other media. Thus, DE-A 37 32 654, US-A 5 336 656,



5 256 387, 5 242 882 and 5 217 939 describe foams as supports for catalysts, e.g. for flue gas treatment. With their static strut arrangement, ceramic foams provide substantially better exchange of materials with a very  
5 advantageously low level of pressure loss than extruded honeycomb articles, which cannot comprise any struts in the flow direction because of the extrusion technology used. This is the case in particular if the pore volume amounts to more than 50%, more favourably more than 70%, of the  
10 total volume of the catalyst support and the struts exhibit thicknesses of less than 1 mm. Slight pressure losses are particularly important in the event of use as supports in flue gas cleaning (DE-A 35 10 170), in motor vehicle exhaust gas catalysts (DE-A 37 31 888) or as diesel exhaust  
15 gas filters (EP-A 312 501). Often ceramic foams are also used as filters for purifying very hot melts such as metal melts (US-A 4 697 632) or for filtering hot gases (EP-A 412 931).



(German pages 17-19)

### EXAMPLES

5 Completely deionised water is initially introduced into an agitated vessel. The dispersing agent, ammonium hydrogen carbonate as blowing agent, the viscosity modifier, urea/formaldehyde resin and a binder dispersion are mixed in at room temperature with stirring.

10

The dispersing agent is a 25% aqueous preparation of tetramethylammonium oleate, the viscosity modifier is a powder of a high molecular weight polyvinylpyrrolidone (Luviskol® K90, BASF AG), the binder is an acrylic ester dispersion with a 50% solids content (Acronal® S 360D made by BASF AG), the urea/formaldehyde resin is a 50% aqueous solution of a low molecular weight resin with a threefold formaldehyde surplus; the carboxylic acid anhydrides were ground to grain sizes of from 10 to 20 µm.

20

In the following Table, the amounts of feedstock are based on the pure substances, the water column shows the total amount of water.

25 After mixing and dissolving the water soluble components at room temperature, the inorganic powder, in the Examples aluminium oxide powder with an average grain size of approximately 1µm, is stirred in in portions. Once dispersion is complete, the batch is ready to foam. For  
30 foaming, carboxylic acid anhydrides are mixed in in the amounts indicated over a period of approximately 1 min. This may be carried out in a mould. The mould is then briefly vibrated, in order to disperse the composition and remove large air bubbles. The composition then begins to  
35 rise to two to five times its level by foaming and



expanding in volume. After foaming, during which open pores are directly obtained, there follows a waiting period of 5 to 10 minutes, after which the foamed moulded articles may be removed by opening of the mould.

5

According to the formulations shown in Examples 1 to 4, cylinders having diameters of 100 and 55 mm and heights of 80 to 90 mm were foamed. These cylinders were dried for 10 hours at 130°C in a circulating air drying cabinet, then transferred into a sintering furnace and heated at a heating rate of 5°C/min from room temperature to 300°C, left for one hour at 300°C, then heated to 600 °C at a rate of 5°C/min, left for one hour at 600°C, then heated to 1650°C at a rate of 5°C/min and left for three hours at 1650°C, the furnace then being allowed to cool in uncontrolled manner.

15

Stable open-pore cylindrical foamed articles were obtained which, in Examples 1 to 4 respectively, had shrunk equally in diameter and height by 24, 23, 18 and 21%. The average pore sizes amounted in all the Examples to approximately 0.5 to 2 mm, the pore content amounted to 78, 70, 77 and 83 vol.%.

20





Batches for Examples 1 to 4

	Component as pure substance in grams	Example no.			
		1	2	3	4
5	<b>Dispersing agent</b> (tetramethylammonium oleate)	1.5	1.5	2	6
	<b>Blowing agent</b> (ammonium hydrogen carbonate)	4.5	4.5	2	6
10	<b>Binder</b> (acrylic ester dispersion)	15	-	-	10
	<b>Water</b>	55	56	45	40
	<b>Viscosity modifier</b> (polyvinylpyrrolidone)	6	11	8	3
15	<b>Urea/formaldehyde resin</b>	18	14	16	12
	<b>Carboxylic acid anhydride</b>				
	Maleic anhydride	10	10	-	-
	Phthalic anhydride	-	-	8	-
20	Pyromellitic anhydride	-	-	-	8
	<b>Aluminium oxide</b>	210	200	210	210

The foamed articles produced in the Examples are open-pore highly gas permeable foamed articles exhibiting a high level of hardness. They are suitable for example as catalyst supports.

